
Verfahren zur sequentiellen Herstellung einer Heterogenkatalysator-Bibliothek

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Heterogenkatalysator-Bibliothek sowie eine dazu geeignete Vorrichtung.

Zur Herstellung und Untersuchung von neuen chemischen Verbindungen hat sich neben der klassischen Chemie, die auf die Synthese und Untersuchung einzelner Substanzen gerichtet ist, die so genannte kombinatorische Chemie entwickelt. Hierbei wurden zunächst eine Vielzahl von Reaktanten in einer Eintopfsynthese umgesetzt, und es wurde untersucht, ob das entstandene Reaktionsgemisch die gewünschten Eigenschaften, beispielsweise eine pharmakologische Wirksamkeit, zeigte. Wurde eine Wirksamkeit für ein derartiges Reaktionsgemisch gefunden, musste in einem weiteren Schritt ermittelt werden, welche spezielle Substanz im Reaktionsgemisch für die Wirksamkeit verantwortlich war. Neben dem hohen Aufwand zur Ermittlung der eigentlich aktiven Verbindung war es zudem schwierig, bei einer Vielzahl von Reaktanten unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen.

Bei einem anderen Ansatz der Hochdurchsatz-Synthese erfolgt die Synthese einer Vielzahl von Verbindungen durch gezielte Dosierung und Umsetzung einer Reihe von Reaktanten in einer Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionsgefäßen. Bei diesem Verfahren liegt vorzugsweise in jedem Reaktionsgefäß ein Umsetzungsprodukt vor, so dass bei beispielsweise gegebener pharmakologischer Wirksamkeit eines Gemisches die zu seiner Herstellung eingesetzten Ausgangsstoffe sofort bekannt sind.

Neben ersten Anwendungen dieser spezifischeren kombinatorischen Synthese bei der Suche nach neuen pharmakologisch wirksamen Substanzen erfolgte in jüngster Zeit eine Ausdehnung des Syntheseverfahrens auch auf niedermolekulare organische Verbindungen sowie organische und anorganische Katalysatoren.

X.-D. Xiang et al., "A Combinatorial Approach for Materials Discovery", Science 268 (1995),
Seiten 1738 bis 1740 beschreiben die Herstellung von BiSrCaCuO- und YBaCuO-
Supraleiterfilmen auf Substraten, wobei durch physikalische Maskierungsverfahren und
Dampfabscheidetechniken bei der Abscheidung der entsprechenden Metalle ein
5 kombinatorischer Array von unterschiedlichen Metallzusammensetzungen erhalten wird.
Nach dem Calcinieren liegen an unterschiedlichen Positionen des Arrays unterschiedliche
Zusammensetzungen vor und können mit Mikrosonden beispielsweise auf ihre Leitfähigkeit
hin untersucht werden.

10 In der WO 96/11878 ist neben der Herstellung derartiger Supraleiter-Arrays auch die
Herstellung von Zeolithen beschrieben, wobei aus mehreren Metallsalzlösungen mit einem
Ink-Jet die jeweils benötigten Mengen ohne vorheriges Mischen auf einer Art Tüpfelplatte
dosiert werden, wobei bei Zugabe der letzten Lösung eine Fällung einsetzt. Die Herstellung
von BSCCO-Supraleitern kann auch durch getrenntes Dosieren der einzelnen Nitratlösungen
15 der benötigten Metalle mittels Versprühen auf eine Art Tüpfelplatte und anschließendes
Aufheizen erfolgen.

Die WO 98/47613 offenbart eine Reihe von Verfahren, mit denen mittels Sputter-, CVD-
oder PVD-Techniken Bibliotheken von potentiell interessanten Materialien erzeugt werden
20 können. Im Kern betrifft diese Anmeldung die Verwendung geeigneter Maskentechniken,
die eine definierte Abscheidung von mindestens 2 Komponenten (die als getrennte
Substrate vorliegen) auf einem Substrat ermöglicht, wodurch Kompositmaterialien erhalten
werden. Weiterhin können durch das Verfahren durch Erzeugung von Gradienten auf dem
besputterten Substrat komplette Bibliotheken von Materialien unterschiedlicher
25 Zusammensetzung erzeugt werden.

Die beschriebenen Verfahren weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Zum einen werden
kontinuierliche kompakte Bibliotheken auf einem Substrat erzeugt, die erst nachträglich
durch mechanische Trennung auf gewünschte Eigenschaften separat voneinander getestet
30 werden können. Zum anderen sind die durch diese Substratbeschichtungstechniken
hergestellten Probenmengen sehr klein (wenige Milligramm als dünne Schichten auf
Substraten), so dass eine definierte Behandlung wie durch Sinterprozesse oder Behandlung
mit bestimmten Medien (Flüssigkeiten, Gase) Schwierigkeiten bereitet, insbesondere bei
der Reproduktion von Prozessparametern oder der Aufskalierung von Probenmengen. Ein
35 weiterer Nachteil des Sputterverfahrens besteht darin, dass die Morphologie der
hergestellten Materialien hinsichtlich Kristallinität und Korngröße sich sehr von durch
konventionelle, also durch Sprüh-, Fäll- oder Imprägnierungstechniken hergestellten

Materialien unterscheiden kann. Damit ist eine Übertragbarkeit der nach dieser kombinatorischen Methode bestimmten Parameter unsicher, weil Materialeigenschaften wie z. B. Härte, Ionenleitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante, elektrische Leitfähigkeit, Thermokraft, magnetische Eigenschaften, Porosität u. a. in hohem Maße von der Kristallinität, der kristallographischen Beschaffenheit der Kristallite bzw. der Feinteiligkeit der Partikel, den Defekten und Korngrenzen und anderen stark von den Herstellparametern beeinflussbaren Parametern abhängen. Eine weitere Problematik bei den beschriebenen Herstelltechniken besteht in der Testung einer nützlichen Eigenschaft des Materials ohne den Einfluss des Substrates, die aufgrund der kleinen Materialmenge und Filmdicke nur schwer möglich ist. Für spezielle Anwendungen, wie elektronische oder magnetische Eigenschaften, ist es von großem Interesse, trägerfreie Materialien zu erzeugen und die so erhaltenen Materialien auf ihre nützlichen Eigenschaften zu testen.

Aus der DE-A-199 55 789 ist ein Verfahren zur kombinatorischen Herstellung einer Bibliothek von Materialien in Form einer zweidimensionalen Matrix im Oberflächenbereich eines flächigen Substrates bekannt, bei dem mindestens zwei unterschiedliche sprühfähige Materialkomponenten, beispielsweise Lösungen oder Dispersionen, aus mindestens zwei Sprühdüsen, die vom Substrat und voneinander beabstandet sind, auf dieselbe Seite des Substrats gesprüht werden, so dass in unterschiedlichen Oberflächenbereichen des Substrats Materialien mit unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten werden.

Auch dieses Verfahren erlaubt nicht die Herstellung größerer Materialmengen.

Die prioritätsältere, nicht vorveröffentlichte DE-A-103 03 526 (Priorität vom 29.01.2003) betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse, bei dem man aus den zur Herstellung der Multimetalloxidmasse benötigten Ausgangsverbindungen in einem Lösungsmittel kontinuierlich eine Gemischlösung erzeugt, die Gemischlösung kontinuierlich einer Trockenvorrichtung zur Entfernung des Lösungsmittels zuführt und den dabei anfallenden Feststoff bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt. Dabei werden die Vorläuferlösungen aus wenigstens zwei räumlich getrennten, jeweils Teilmengen der benötigten Ausgangsverbindungen gelöst enthaltenden Teillösungen aufgebaut.

Die WO 02/04112 betrifft Verfahren zur Analyse von Heterogenkatalysatoren in einem multi-variablen Screening-Reaktor. Bei dem Reaktor handelt es sich vorzugsweise um

einen parallelen Durchflussreaktor. In Figur 2A ist ein paralleler Durchflussreaktor gezeigt, in dem in unterschiedlichen Durchflussreaktoren unterschiedliche Reaktionsbedingungen eingestellt werden können. Unterschiedliche Evaluierungsverfahren können durchgeführt werden.

5

EP-A-1 283 073 beschreibt die parallele Herstellung von Trägerkatalysatoren in Imprägnierungsgefäßen, in denen Träger parallel imprägniert und sodann getrocknet und calciniert werden.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer Bibliothek von Feststoffen, insbesondere Heterogenkatalysatoren, das die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet und auch die Herstellung größerer Mengen an Heterogenkatalysatoren in einer schnellen und effizienten Weise erlaubt.

15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur sequentiellen Herstellung einer Bibliothek von N unterschiedlichen Feststoffen, insbesondere Heterogenkatalysatoren, wobei N einen ganzzahligen Wert von mindestens 2 hat, durch

20 a) Herstellen von mindestens zwei unterschiedlichen sprühfähigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

25 b) kontinuierliches Dosieren der mindestens zwei unterschiedlichen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen in einem vorbestimmten Mengenverhältnis in eine Mischvorrichtung, in der eine homogene Vermischung der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen erfolgt,

30 c) kontinuierliches Trocknen der aus der Mischvorrichtung entnommenen Mischung und Gewinnen der getrockneten Mischung,

d) Verändern der Mengenverhältnisse in Schritt b) und (N-1)-fache Wiederholung der Schritte b), c) und d) bis zur Gewinnung von N unterschiedlichen getrockneten Mischungen,

35

e) gegebenenfalls Calcinieren der Mischungen zu den Feststoffen, insbesondere Heterogenkatalysatoren.

Der Begriff "Bibliothek von Heterogenkatalysatoren" kann dabei bedeuten, dass eine Vielzahl unterschiedlicher Heterogenkatalysatoren auf einem Substrat erzeugt wird, wobei das Substrat Unterteilungen zur jeweiligen Aufnahme der jeweiligen Heterogenkatalysatoren aufweist. Vorzugsweise liegen dabei auf dem Substrat die vorstehend genannten Anzahlen unterschiedlicher Heterogenkatalysatoren vor.

Alternativ können die unterschiedlichen Feststoffe, insbesondere Heterogenkatalysatoren in einen Mehrfachreaktor eingebracht werden, in dem sie dann ein Array bzw. eine Bibliothek von Heterogenkatalysatoren bilden. Bei den Mehrfachreaktoren kann es sich beispielsweise um Röhrenreaktoren handeln, die eine Vielzahl von Rohren, insbesondere 2, 4, 8, 16 oder 64 usw. Rohre enthalten. Geeignete Mehrfachreaktoren sind beispielsweise in WO 02/04112, DE-A-199 55 789, DE-A-199 59 973 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

Die Aufgabe wird ferner erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur parallelen Testung der nach dem vorstehenden Verfahren erhaltenen Bibliotheken von Feststoffen, insbesondere Heterogenkatalysatoren, auf eine gewünschte katalytische Eigenschaft, umfassend das getrennte Einbringen der einzelnen Feststoffe in Mehrfachreaktoren und nachfolgender Durchführung der für die Testung auf eine gewünschte katalytische Eigenschaft erforderlichen Schritte. Die Verfahren zur parallelen Testung sind ebenfalls in den vorstehenden Schriften näher erläutert.

Erfindungsgemäß kann eine Vielzahl von organischen oder anorganischen Feststoffen hergestellt werden. Insbesondere werden anorganische Feststoffe, speziell Heterogenkatalysatoren hergestellt. Die Herstellung von N unterschiedlichen Feststoffen erfolgt innerhalb eines Tages (24 Stunden). Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die schnelle sequentielle Herstellung von N unterschiedlichen Feststoffen, insbesondere Heterogenkatalysatoren innerhalb kurzer Zeit. Nach üblichen Verfahren konnte bisher nur ein Feststoff bzw. Heterogenkatalysator innerhalb eines Tages hergestellt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt nunmehr die Automatisierung und erhebliche Beschleunigung der Herstellung von Feststoffen, insbesondere Heterogenkatalysatoren.

In Schritt b) wird eine homogene Vermischung durchgeführt. Eine homogene Vermischung zeigt sich nach dem Trocknen der Mischung durch Analyse der Zusammensetzungen der getrockneten Teilchen oder Körner. Erfindungsgemäß besteht zwischen einzelnen getrockneten Körnern eine Differenz in der Zusammensetzung von

maximal 30%, vorzugsweise maximal 15%, insbesondere maximal 5%. Die Messung von Differenzen in der Zusammensetzung kann dabei durch orts aufgelöste Mikrostruktur-Elementanalyse erfolgen, beispielsweise durch ESCA, EDX, XPS und ähnliche Verfahren.

- 5 Das Verformen in Schritt e) schließt beispielsweise das Tablettieren oder die Herstellung von Splitt ein. Beispielsweise können die getrockneten Mischungen zunächst tablettiert werden, worauf die Tabletten zu Splitt aufgebrochen werden, woran sich das Calcinieren anschließt.
- 10 N hat einen ganzzahligen Wert von mindestens 2, vorzugsweise mindestens 9, besonders bevorzugt mindestens 45, insbesondere mindestens 90. Dies bedeutet, dass im Verfahren hintereinander mindestens 2, vorzugsweise mindestens 9, besonders bevorzugt mindestens 45, insbesondere mindestens 90 unterschiedliche Heterogenkatalysatoren hergestellt werden. Die Obergrenze kann beispielsweise 50000, bevorzugt beispielsweise 5000
- 15 betragen. Die Veränderung erfolgt dabei durch Veränderung des Mengenverhältnisses der unterschiedlichen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente. Die kontinuierliche Dosierung der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen erfolgt üblicherweise durch Pumpen. Dabei wird üblicherweise für jede Lösung, Emulsion
- 20 und/oder Dispersion ein Vorratsgefäß vorgesehen, das die jeweilige Lösung, Emulsion und/oder Dispersion enthält. Jedes der Vorratsgefäße hat dabei vorzugsweise ein Volumen von 50 bis 50000 ml, bevorzugter von 100 bis 10000 ml, besonders bevorzugt von 500 bis 5000 ml. Jedes der Vorratsgefäße ist über eine Rohrleitung oder einen Schlauch mittels einer Pumpe mit der Mischvorrichtung verbunden, so dass aus jedem Vorratsgefäß
- 25 individuell ein Flüssigkeitsstrom in die Mischvorrichtung gepumpt werden kann. In der Mischvorrichtung werden damit die unterschiedlichen Teilströme aus den einzelnen Vorratsgefäßen kombiniert zu einem Gesamtstrom. Die unterschiedlichen Teilströme laufen dabei jeweils mit einer vorher festgelegten Strömungsgeschwindigkeit zu dem Gesamtstrom zusammen. Das Dosieren der unterschiedlichen Ströme in die
- 30 Mischvorrichtung kann direkt innerhalb der Mischvorrichtung oder vor der Mischvorrichtung erfolgen. Bei der Mischvorrichtung kann es sich um eine beliebige geeignete Mischvorrichtung handeln, die zum möglichst homogenen Vermischen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen geeignet ist. Beispielsweise kann es sich um einen statischen oder dynamischen Mischer handeln. Bevorzugt wird ein dynamischer
- 35 Mischer eingesetzt. Die Mischwirkung sollte so bemessen sein, dass sich ein - wie beschrieben - möglichst homogenes System beispielsweise in Form einer Lösung, Emulsion und/oder Dispersion ergibt.

Im einfachsten Fall werden die wenigstens zwei Teillösungsströme dann auf die beiden Eingänge eines so genannten T-Stücks geführt (bevorzugt verjüngen sich die Zuführungen im Zugangsstück des T-Stücks). Im Inneren des T-Stücks treffen die beiden
5 Teillösungsströme zusammen und strömen gemeinsam als ein Gesamtlösungsstrom in das Abgangsstück des T-Stücks, über das der Gesamtlösungsstrom aus dem T-Stück weggeführt wird. Nach dem Zusammentreffen der beiden Teillösungsströme erfolgt bei deren Weiterführung als Gesamtlösungsstrom deren im Wesentlichen homogene Vermischung, die z. B. vorwiegend durch bei deren Zusammenführen erzeugte
10 Turbulenzen verursacht sein kann.

Im Abgangsstück kann aber z. B. zusätzlich ein statischer (z. B. ein solcher vom Typ SMXS der Sulzer Chemtech, D-61239 Ober-Mörlen-Ziegenberg) und/oder ein dynamischer Mischer integriert sein, den der Gesamtlösungsstrom durchströmt und als im
15 Wesentlichen homogener Gemischlösungsstrom verlässt. Prinzipiell handelt es sich bei statischen bzw. dynamischen Mischern um Räume, die stehende oder sich bewegende Hindernisse enthalten, die so auf die Strömung des Gemischlösungsstromes einwirken, dass in selbigem Turbulenzen erzeugt werden, die die Vermischung zu einem Gemischlösungsstrom bewirken. Unter dem Begriff "statischer Mischer" sind solche zu
20 verstehen, die feststehende Mischeinrichtungen wie z. B. Strömungsstifte enthalten, an denen die zu vermischenden Materialien vorbeiströmen und sich durch Verwirbelung und andere Störungen miteinander mischen; unter dem Begriff "dynamische Mischer" sind solche zu verstehen, die aktive Mischeinrichtungen, z. B. in Form von rotierenden Mischflügeln, enthalten; bei ihnen werden die zu vermischenden Materialien durch aktiven
25 Transport miteinander vermischt.

In der Praxis hat es sich bewährt, die Vermischung in der Mischzone durch Einwirkung von Ultraschall (z.B. Ultraschallgeber UIP 50 von Dr. Hielscher) zusätzlich zu unterstützen oder ausschließlich zu bewirken. Dazu kann z. B. eine stabförmige Ultraschallsonde in die
30 Mischzone eingeführt werden.

Selbstverständlich kann die Anzahl der Eingänge des "T-Stücks" bei der vorgenannten beispielhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auch mehr als zwei betragen, ohne am Grundprinzip der Verfahrensweise etwas zu ändern.

35

Die Mischung wird aus der Mischvorrichtung in einen Trockner überführt, der ein schnelles Trocknen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen erlaubt. Die Leitung

der Mischung aus der Mischvorrichtung zum Trockner kann durch eine weitere Rohrleitung mit zwischengeschalteter Pumpe erfolgen. Es ist auch möglich, den bereits bestehenden Druck bzw. die bereits bestehende Strömung für den Transport in den Trockner auszunutzen.

5

Teilweise wird die Mischung auch durch den Trockner angesaugt, bei geeigneter Geometrie.

10

Die einzelnen Teilströme können, wie beschrieben, zunächst in einer Mischvorrichtung vermischt und sodann in den Trockner überführt werden. Es ist auch möglich, die einzelnen Komponenten direkt in einer Sprühdüse des Trockners zusammenzuführen, so dass Vermischen und Beginn des Trocknens zusammen fallen.

15

Als Trockner können alle geeigneten Trockner eingesetzt werden, mit denen eine schnelle Trocknung von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen möglich ist. Vorzugsweise werden Sprühtrockner oder Sprühgefriertrockner eingesetzt. Die Sprühtrockner oder Sprühgefriertrockner können in üblicher Weise ausgelegt werden.

20

Der wie beschrieben erzeugte Gemischlösungsstrom kann unmittelbar und auf kürzestem Weg in den Zerstäuberkopf eines Sprühtrockners (z. B. ein Niro Atomizer vom Typ Minor Hi-Tec von Niro, Kopenhagen, DK) geführt und in feinteilige Tröpfchen zerteilt werden, die durch Kontakt mit heißem Gas (z. B. Luft oder Stickstoff oder Gemische aus Luft und Stickstoff oder Edelgase oder Kohlenoxide) getrocknet werden. Die Eintrittstemperatur des heißen Gases kann im Fall des vorgenannten Sprühtrockners beim erfindungsgemäßen Verfahren z. B. 200 bis 400°C, bevorzugt 310 bis 330°C betragen. Die Austrittstemperatur des Trockengases sollte erfindungsgemäß 100 bis 200°C, bevorzugt 105 bis 115°C betragen. Im Sprühtrockner können die zerstäubte Gemischlösung und das heiße Trockengas im Gleichstrom oder im Gegenstrom geführt werden. Die beim Zerstäuben resultierende Tröpfchengröße beträgt üblicherweise 5 bis 1000 µm, häufig 10 bis 100 µm.

25

30

Die Trocknungsdauer solcher Tröpfchen liegt in konventionellen Sprühtrocknern unterhalb einer Sekunde. Prinzipiell kann die Sprühtrocknung beim erfindungsgemäßen Verfahren auch wie in der EP-A-0 603 836 beschrieben ausgeführt werden.

35

Die Zerstäubung der Gesamtlösung kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl mittels Düsen (z. B. mittels Kreiselkraftdüsen und Zweistoffdüsen), mittels Gasdruckversprüher oder mittels Sprühscheiben bzw. Sprühkörben (teilweise auch "rotierende Düsen" genannt) erfolgen. Zweistoffdüsen, Sprühscheiben und Sprühkörbe

sind erfindungsgemäß bevorzugt. Letztere benötigen zwar im Vergleich zu anderen Düsen einen größeren technischen Aufwand bei höherem Energiebedarf. Sie sind dafür aber unempfindlicher gegenüber sich gegebenenfalls ausbildenden Feststoffteilchen. Die Gesamtlösung läuft bei ihnen in der Regel drucklos der Scheiben- oder Korbmitte zu, verteilt sich und sprüht als Hohlkegel vom glatten Scheibenrand oder vom gelochten Korbrand ab.

Die Teillösungsströme können beim erfindungsgemäßen Verfahren aber auch unmittelbar einem dynamischen Mischer, wie ihn die DE-A-100 43 489 beschreibt, Mikrovermischen gemäß der DE-A-100 41 823 oder Mischdüsen gemäß der DE-A-199 58 355 zugeführt und in diesen erfindungsgemäß vermischt werden. Als solche Mischdüsen können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl Glattdüsen, Levodüsen, Boschdüsen oder Strahldispersatoren verwendet werden. Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Mischdüsen, die sowohl die Zusammenführung der Teillösungsströme und ihre Vermischung als auch die Zerteilung des resultierenden Gemischstromes bewerkstelligen. Die zerstäubte Gesamtlösung kann dann wie in einem Sprühtrockner mittels heißen Gasen im Gleich- oder im Gegenstrom getrocknet werden. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensweise fußt auf der Herstellung stabiler Teillösungen, die kontinuierlich erst in Strömung befindlich zusammengeführt und vermischt werden, wodurch unmittelbar und mit minimalem Zeitaufwand ein Gemischlösungsstrom erzeugt wird, der mit enger Verweilzeitverteilung ohne Zeitverlust sprühgetrocknet werden kann.

Die Einstellung und Änderung des Mengenverhältnisses in den vorstehenden Schritten b) und d) kann durch Verändern oder Anpassen der Strömungsgeschwindigkeit in den unterschiedlichen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen beim Dosieren in die Mischvorrichtung erfolgen. In den unterschiedlichen Vorratsgefäßen können unterschiedliche Arten oder Konzentrationen von Ausgangsstoffen vorliegen. Zur Vermeidung zu großer Flüssigkeitsmengen können in Abhängigkeit von der gewünschten Produktzusammensetzung damit auch unterschiedliche Konzentrationen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen den Vorratsgefäßen entnommen werden. Die Gesamtmenge, das heißt der Gesamtstrom, kann beispielsweise im Rahmen der optimalen Wirkungsweise der Trocknungsvorrichtung, insbesondere des Sprühtrockners variiert werden. Der Gesamtstrom wird damit so geregelt, dass eine optimale Trocknung im nachfolgenden Schritt sichergestellt wird. Die optimalen Arbeitsbereiche von beispielsweise Sprühtrocknern sind dem Fachmann bekannt. Die gemischten Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen können auch noch durch Wasser verdünnt werden, um zu einer gewünschten Flüssigkeitsmenge und einem gewünschten Produktgehalt zu

gelangen. Vorzugsweise wird der Gesamtstrom, der sich aus der Kombination der unterschiedlichen Teilströme aus den unterschiedlichen Vorratsgefäßen ergibt, im Wesentlichen oder exakt konstant gehalten. Dies bedeutet, dass durch die Mischvorrichtung und den Trockner ein gleichbleibender Materialstrom (Gesamtstrom) fließt. Dies hat den Vorteil, dass die Mischwirkung und die Trocknungswirkung nicht für jede unterschiedliche Katalysatorzusammensetzung neu geregelt werden muss, sondern einmal eingestellt wird und sodann im Verfahren konstant bleibt. Abweichungen von maximal $\pm 50\%$, vorzugsweise maximal $\pm 20\%$, insbesondere maximal $\pm 5\%$ können häufig toleriert werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden zunächst die Teilströme aus den unterschiedlichen Vorratsgefäßen eingestellt, um ein gewünschtes Mischungsverhältnis der Komponenten zu erhalten. Sodann wird mit diesen Teilströmen so lange sprühgetrocknet, bis eine gewünschte Menge an Heterogenkatalysator oder Vorläufer davon erhalten wird. Vorzugsweise werden die unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren jeweils in Mengen von 0,1 bis 500 g, vorzugsweise 1 bis 100 g, insbesondere 5 bis 50 g hergestellt. Auch die Herstellung größerer und kleinerer Mengen ist erfindungsgemäß möglich.

Nachdem die gewünschte Menge des Katalysators oder Katalysatorvorläufers hergestellt ist, werden die Teilströme verändert, um zu einer neuen Katalysatorzusammensetzung zu gelangen. Sodann wird wieder gemischt und getrocknet, bis die gewünschte Menge an Katalysator hergestellt ist. Für jede weitere Katalysatorzusammensetzung werden die Schritte nacheinander (sequentiell) wiederholt.

Um eine möglichst genaue Chargenzusammensetzung der unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren zu erreichen, ist es auch möglich, zwischen den Herstellungen von zwei Katalysatoren das System in üblicher Weise zu reinigen. In diesem Fall werden nach der Herstellung der Heterogenkatalysatoren die Teilströme abgestellt, und die gesamte Vorrichtung wird gereinigt, zum Beispiel durch Spülen mit deionisiertem Wasser, dessen pH-Wert durch Zugabe von Säuren und Laugen basisch, neutral oder sauer sein kann. Anschließend werden die Teilströme für die nächste Katalysatorzusammensetzung eingestellt, und die Katalysatorherstellung wird fortgesetzt.

Die Auslegung der Größe des Verfahrens kann den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden. Vorzugsweise wird mit einem Gesamtstrom im Bereich von 600 ml/h bis 15 l/h, besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 l/h, insbesondere 1,4 bis 2,6 l/h, gearbeitet. Dieser Gesamtstrom aus den einzelnen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen beim

Dosieren in die Mischvorrichtung und zum Trocknen wird vorzugsweise möglichst konstant gehalten, um konstante Verfahrensbedingungen zu gewährleisten.

Es sollte in einem Bereich zum guten Betrieb eines Sprühtrockners gearbeitet werden.

5

Vorzugsweise wird die Zeitspanne zwischen dem Vermischen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und dem Trocknen so gering wie möglich gehalten. Vorzugsweise beträgt die Zeitspanne weniger als 10 Minuten, bevorzugt weniger als 5 Minuten, bevorzugter weniger als eine Minute, besonders bevorzugt weniger als 10 Sekunden, insbesondere weniger als 3 Sekunden, speziell weniger als 1 Sekunde. Die Einhaltung der Zeitspanne kann durch die apparative Auslegung der Verbindung zwischen Mischvorrichtung und Trockner sowie durch die Strömungsgeschwindigkeit eingestellt werden. Bevorzugt sind kurze Wege zwischen Mischvorrichtung und Trockner. Die Mischung kann auch am Eingang des Trockners erfolgen.

15

Vorzugsweise erfolgen die Einstellung und Änderung des Mengenverhältnisses in Schritt b) durch zentrale computergesteuerte Regelung der Förderleistung von Pumpen, die jeweils die unterschiedlichen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen separat in die Mischvorrichtung fördern. Über den Computer (Rechner) kann dabei nicht nur die jeweilige Förderleistung einer Pumpe geregelt werden, sondern auch die Förderdauer kann vorbestimmt werden. Das gesamte Verfahren zur sequentiellen Herstellung einer Heterogenkatalysator-Bibliothek kann rechnergesteuert durchgeführt werden. Durch ein geeignetes Software-Programm und eine geeignete Rechnersteuerung der Pumpen können vor der Durchführung des Verfahrens die gewünschten Katalysatorzusammensetzungen bestimmt und in den Rechner eingegeben werden. Nach Auffüllen der Vorratsgefäße mit den gewünschten Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen kann der Rechner dann die Förderleistungen und Fördermengen der einzelnen Pumpen automatisch berechnen und steuern. Am Ende der Herstellung eines Katalysators einer bestimmten Zusammensetzung kann rechnergesteuert eine Reinigung der Herstellungsvorrichtung erfolgen, worauf sich die Herstellung der nächsten Katalysatorzusammensetzung anschließt.

20
25
30

Der Computer bzw. Rechner kann dafür mit geeigneten Eingabe- und Ausgabemedien oder Vorrichtungen versehen sein. Üblicherweise weist der Computer bzw. der Rechner einen Bildschirm und eine Tastatur sowie einen Drucker auf.

35

Es ist erfindungsgemäß ferner möglich, sowohl die Mischung in der Mischungsvorrichtung als auch die Trocknung im Trockner computergestützt zu steuern. Beispielsweise kann ein Temperaturprogramm für das Sprühtrocknen vorgesehen werden.

5 Die nach dem Sprühtrocknen erhaltenen Feststoffe, z. B. homogene oder heterogene Katalysatoren, insbesondere Heterogenkatalysatoren können in geeigneter Weise aufgefangen, gelagert und weiter verarbeitet werden. Üblicherweise werden die einzelnen Heterogenkatalysatoren in getrennten Gefäßen aufgefangen und für die weitere Verwendung aufbewahrt. Die Art des Auffangens und der Lagerung richtet sich dabei nach
10 der weiteren Verwendung. Beispielsweise können die erhaltenen Heterogenkatalysatoren in unterschiedliche Rohre eines Rohrreaktors oder in unterschiedliche Bohrungen eines Körpers aus einem Massivmaterial eingebracht werden. Eine entsprechende Reaktorgestaltung, die insbesondere zur Durchführung von heterogenkatalysierten Gasphasenreaktionen geeignet ist, ist beispielsweise in der DE-A 199 55 789 beschrieben.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Heterogenkatalysatoren können auch in einem Array von Gefäßen angeordnet werden, wobei die Anordnung der Gefäße im Array ebenfalls rechnergesteuert erfolgen kann. Hierdurch ist es möglich, die individuelle Zusammensetzung für eine Heterogenkatalysatorcharge in einer Position des
20 Arrays im Rechner zu speichern und verfügbar zu halten.

Das Calcinieren der Mischungen zu den Heterogenkatalysatoren in Schritt e) kann für die einzelnen Katalysatormischungen getrennt oder in dem beschriebenen Array gemeinsam erfolgen. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass für alle Katalysatormischungen
25 konstante Calcinierbedingungen eingehalten werden.

Die Katalysatorvorläufermassen werden bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 1500°C, zum Beispiel 300 bis 1000°C (Materialguttemperatur), zum Beispiel in einer Inert- oder Reaktivgase enthaltenden Gasatmosphäre (das heißt im Normalfall eine in bestimmten
30 Kalzinationsphasen teilweise O₂ und/oder NH₃ aufweisenden Gasatmosphäre) thermisch, behandelt. Ferner kann die Kalzinationsatmosphäre weiter CO₂, Wasserdampf, Acrylnitril, NO_x enthalten.

Reaktivgase können sowohl reduzierend als auch oxidierend wirken. Die Calcinierdauer
35 liegt in der Regel zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden, üblicherweise bei 0,5 bis 3 Stunden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden N unterschiedliche Mischungen in der Mischvorrichtung hergestellt und im Trockner getrocknet.

Erfindungsgemäß können beliebige geeignete Lösungen, Emulsionen und/oder
 5 Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Heterogenkatalysator vorliegenden chemischen Elemente eingesetzt werden. Vorzugsweise enthalten die sprühfähigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen Elemente der Gruppen I B, II B, III B, IV B, V B, VI B, VII B und VIII, der Lanthanoiden, Actinoiden bzw. der Gruppen I A, II A, III A, IV A, V A, VI A und VII A des Periodensystems der Elemente
 10 oder deren Verbindungen oder Gemische davon. Versprüht werden bei dem Verfahren als Komponenten vorzugsweise Metallsalzlösungen oder Metallsalzdispersionen oder entsprechende Oxide. Es können gegebenenfalls auch Dispersionen anorganischer Trägermaterialien wie Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , Aktivkohle, MgO , SiC oder Si_3N_4 eingesetzt werden, sofern sie mit einer Teilchengröße vorliegen, die eine Sprühtrocknung
 15 erlaubt.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dient das Verfahren nicht zur Herstellung einer Multimetalloxidmasse M der allgemeinen Stöchiometrie I



mit

M^1 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Te und Sb;

25 M^2 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ti, W, Ta, Bi, Zr und Re;

M^3 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Pb, Ni, Co, Fe, Pd, Ag, Pt, Cu, Au, Ga, Zn, Sn, In, Ce, Ir, Sm, Sc, Y, Pr, Nd und Tb;

M^4 = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr,
 30 Ba;

a = 0,01 bis 1,

b = ≥ 0 bis 1,

c = > 0 bis 1,

d = ≥ 0 bis 0,5,

35 e = ≥ 0 bis 1 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird.

Die flüssigen Mischungen enthalten im Allgemeinen eine flüssige chemische Komponente, die als Lösungsmittel, Emulgiermittel oder Dispergierhilfsmittel für die weiteren Komponenten der Mischung eingesetzt wird. Als Lösungsmittel oder Dispergierhilfsmittel werden organische Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel und/oder Wasser, bevorzugt Wasser, eingesetzt. Beispiele geeigneter organischer Lösungsmittel sind Alkohole und Paraffine sowie Säuren wie Essigsäure oder anorganische Säuren, Ester, Ether, Ketone. Zudem können Gemische von Lösungsmitteln mit geeigneten Dispergatoren wie etwa organischen Additiven eingesetzt werden. Werden Dispersionen/Suspensionen versprüht, so sollten die Partikel, die in der Dispersion/Suspension enthalten sind, vorzugsweise < 50 µm, besonders bevorzugt < 10 µm sein. Es ist erfindungsgemäß auch möglich, feinteilige Pulver in stabile Dispersionen oder Suspensionen zu überführen. Um möglichst wenig Dispergiermittel verdampfen zu müssen, sollten möglichst hohe Volumenanteile vom Feststoff bei gleichzeitig niedriger Viskosität der zu versprühenden Dispersionen oder Suspensionen eingesetzt werden. Massengehalte von vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% werden beim Einsatz geeigneter Dispergatoren erhalten.

Geeignete Dispergatoren sind beispielsweise in DE-A 199 55 789 beschrieben. Die dort genannten spezifischen Dispergatoren können zur Dispergierung einer Vielzahl unterschiedlicher feinteiliger Feststoffe in einem fließfähigen Medium (Dispergiermittel) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden von den Dispergiermitteln 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff, eingesetzt.

Bevorzugte Ausgangsstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Heterogenkatalysatoren sind beispielsweise Ammoniumverbindungen. Die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen weisen dabei einen gelösten Gehalt oder Feststoffgehalt von vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Lösung, Emulsion und/oder Dispersion auf. Als Ausgangsverbindungen für die ausgewählten chemischen Elemente kommen im Prinzip die Elemente selbst, vorzugsweise in feinverteilter Form, darüber hinaus alle Verbindungen in Frage, die die ausgewählten chemischen Elemente in geeigneter Weise enthalten, wie Oxide, Hydroxide, Oxidhydroxide, anorganische Salze, bevorzugt Nitrate, Carbonate, Acetate und Oxalate, metallorganische Verbindungen, Alkoxide und so weiter. Die jeweiligen Ausgangsverbindungen können in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingesetzt werden.

Metalle können in Form ihrer Nitrate, Oxalate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Chloride, Chlorate, Sulfate, Oxisulfate, Hydrogensulfate, Hydroxide, als Oxide, als Peroxide, als Carboxylate wie zum Beispiel Acetate, Oxalate, Citrate oder Tartrate oder auch als Alkoholate zugegeben werden. Einige Beispiele hierfür sind:

5

A. Ammoniumsalze

Ammoniumheptamolybdat

Ammoniummetavanadat

Ammoniumparawolframat

10

B. Nitrate

Eisennitrat (II oder III)

Silbernitrat

Bismuthnitrat

15

C. Sulfate / Oxisulfate

Eisensulfat

Titan-Oxisulfat

20

D. Oxalate:

Nioboxalat

E. Tartrate

Antimontartrat

25

Niobtartrat

Weiter können separat Ammoniumacetat-, Essigsäure-, Ammoniumoxalat-, Oxalsäure-, Ammoniumtartrat-, Weinsäure-, Ammoniumcitrat-, Citronensäure-Lösungen oder auch Ammonium-EDTA-Lösungen sowie Mischungen dieser Komponenten zugegeben werden.

30

Ferner können Puffersysteme sowohl den einzelnen Salzen als auch als eigene Pufferlösung vorgelegt, zudosiert und mitversprüht werden, zum Beispiel das Carbonat-Puffersystem, das Borat-Puffersystem, das Acetat-Puffersystem oder auch das Citrat-Puffersystem.

35

Bevorzugte Elementverbindungen, insbesondere katalytisch aktiver Metalle, sind wasserlösliche Oxide, Hydroxide, Säuren oder Salze von organischen oder anorganischen

Säuren, neutralisiert mit anorganischen oder organischen Basen. Aktivmetalle finden sich vorzugsweise in den Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, beispielsweise in der V. und VI. Nebengruppe für Oxidationskatalysatoren und in der Platingruppe für Hydrierungskatalysatoren. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt auch das Screening von bislang nicht als katalytisch aktiv erachteten (untypischen) Elementen, insbesondere Metallen und Metalloxiden. Vorzugsweise sind in den einzelnen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen jeweils ein oder mehrere, bevorzugt 2 oder mehrere, besonders bevorzugt 3 oder mehrere chemische Elemente, im Allgemeinen aber nicht mehr als 50 verschiedene chemische Elemente mit einer Menge von jeweils mehr als 1 Gew.-% enthalten. Bevorzugt liegen die chemischen Elemente in den Mischungen in sehr inniger Vermischung vor, beispielsweise in Form eines Gemisches aus verschiedenen mischbaren Lösungen, innigen Emulsionen mit kleiner Tröpfchengröße und/oder bevorzugt als Suspension (Dispersion), die die betreffenden chemischen Elemente im Allgemeinen in Form einer feinteiligen Fällung, beispielsweise in Form einer chemischen Mischfällung enthält. Bewährt hat sich auch die Verwendung von Solen und Gelen, insbesondere von solchen, die die betreffenden chemischen Elemente in einer weitgehend homogenen Verteilung enthalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Heterogenkatalysatoren können für beliebige chemische Umsetzungen geeignet sein. Vorzugsweise handelt es sich um Heterogenkatalysatoren zur Umsetzung von Gasen oder Gasgemischen, insbesondere um Oxidationsreaktionen. Beispiele geeigneter Reaktionen sind die Zersetzung von Stickoxiden, die Ammoniaksynthese, die Ammoniak-Oxidation, Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Oxidation von Schwefeldioxid, Direktsynthese von Methylchlorsilanen, Ölraffination, oxidative Kopplung von Methan, Methanolsynthese, Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, katalytische Reformierung, katalytisches Cracken und Hydrocracken, Kohlevergasung und -verflüssigung, Brennstoffzellen, heterogene Photokatalyse, Synthese von MTBE und TAME, Isomerisierungen, Alkylierungen, Aromatisierungen, Dehydrierungen, Hydrierungen, Hydroformylierungen, selektive bzw. partielle Oxidationen (zur Herstellung von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, zum Beispiel Propen zu Acrylsäure, Propan zu Acrylsäure, Butan zu Maleinsäureanhydrid), Ammonoxidationen (zum Beispiel Propan zu Acrylonitril), Herstellung von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, Anhydriden und Aldehyden, Ketenen, Aminierungen, Halogenierungen, nukleophile aromatische Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, Oligomerisierungen und Metathese, Polymerisationen, enantioselektive Katalyse und biokatalytische Reaktionen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen können ferner durch Zugabe von Säuren und/oder Basen in einem definierten pH-Bereich eingestellt werden. Es ist auch möglich, Säuren und/oder Basen aus separaten
5 Vorratsgefäßen in die Mischvorrichtung zu dosieren. In vielen Fällen werden pH-neutrale Suspensionen eingesetzt.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur sequentiellen Herstellung einer Bibliothek von N unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren, wobei N einen ganzzahligen
10 Wert von mindestens 2 hat, umfassend eine Reihe von mindestens 2 Vorratsgefäßen zur Aufnahme von Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

15 eine Mischvorrichtung zum Vermischen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

Pumpen und Rohrverbindungen zur jeweils unabhängigen Verbindung der Vorratsgefäße mit der Mischvorrichtung,

20 eine Vorrichtung zum Trocknen der aus der Mischvorrichtung zugeleiteten Mischung, die über eine Rohrleitung mit der Mischvorrichtung verbunden ist, und

einen Computer, der die Förderleistung der Pumpen regelt.

25 Dabei ist die Vorrichtung zum Trocknen vorzugsweise ein Sprühtrockner oder Sprühgefriertrockner. Üblicherweise werden zwei oder mehr Vorratsgefäße eingesetzt. Bevorzugt sind 2 bis 20 Vorratsgefäße, besonders bevorzugt 3 bis 8 Vorratsgefäße. Die Dimensionierung der Vorratsgefäße ist bereits vorstehend beschrieben. Die
30 erfindungsgemäß eingesetzte Vorrichtung weist ferner bevorzugt die vorstehend beschriebenen Merkmale und Eigenschaften auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung erlauben in vorteilhafterweise die Herstellung größerer Katalysatormengen, als es nach den bekannten
35 kombinatorischen Verfahren möglich ist. Durch die automatisierte Herstellung können zahlreiche Katalysatorzusammensetzungen in kurzer Zeit und mit geringem Aufwand synthetisiert werden. Die Katalysatoren können dabei in einer Form erhalten werden, in der

sie auch bei einer späteren praktischen Anwendung eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Katalysatorherstellung ist damit wesentlich praxisnäher als die bereits bekannten Verfahren.

- 5 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung einer Multimetalloxidmasse

10

Zur Herstellung einer Teillösung A wurden zunächst 4000 ml Wasser in einem Glasgefäß auf 80°C erhitzt. Darin wurden unter Aufrechterhaltung der 80°C und unter Rühren 706,2 g Ammoniumheptamolybdat der Fa. H.C. Starck, Goslar (DE) mit einem MoO₃-Gehalt von 81,53 Gew.-% (= 4 mol Mo) aufgelöst. In die resultierende klare Lösung wurden ebenfalls bei 80°C 141,0 g Ammoniummetavanadat der Fa. H.C. Starck, Goslar (DE) mit einem V₂O₅-Gehalt von 77,4 Gew.-% (= 1,2 mol V) eingerührt und aufgelöst. In die dabei resultierende klare Lösung wurden ebenfalls bei 80°C 211,28 g Te(OH)₆ der Fa. Fluka Chemie GmbH, Buchs (CH) mit einem Te(OH)₆-Gehalt von ≥ 99% (= 0,92 mol Te) eingerührt und aufgelöst. Die resultierende rötliche Lösung wurde auf 25°C abgekühlt und unter Rühren mit Wasser der Temperatur 25°C auf eine klare, transparente Teillösung A mit einem Gesamtvolumen von 4500 ml ergänzt.

20

Zur Herstellung einer Teillösung B wurden in 1000 ml Wasser, die auf eine Temperatur von 80°C aufgeheizt worden waren, 221,28 g Niobammoniumoxalat der Fa. H.C. Starck, Goslar (DE) mit einem Nb-Gehalt von 20,1 Gew.-% (0,48 mol Nb) aufgelöst. Die dabei resultierende klare, transparente Lösung wurde auf 25°C abgekühlt und mit Wasser, das ebenfalls eine Temperatur von 25°C aufwies, auf eine klare, transparente Teillösung B mit einem Gesamtvolumen von 1500 ml ergänzt.

25

Anschließend wurden die beiden stabilen wässrigen Lösungen A und B mittels zweier Labor-Dosierpumpen vom Typ ProMinent, Typ gamma g/4a, über zwei separate Kunststoffschläuche kontinuierlich in die beiden Eingangsstücke eines Y-förmigen so genannten T-Stücks aus Kunststoff gepumpt. Die drei rohrförmigen Teilstücke des T-Stücks (2 Eingangsstücke und 1 Abgangsstück) wiesen jeweils einen Innendurchmesser von 5 mm und eine Länge von 38 mm auf. Die Lösung A wurde dabei als ein Volumenstrom von 1500 ml/h und die Lösung B als ein Volumenstrom von 500 ml/h gefördert. Im Inneren des T-Stücks wurden die beiden Lösungsströme A und B zu einem

30

35

Gesamtlösungsstrom von 2000 ml/h zusammengeführt, der in das Abgangsstück des T-Stücks strömte. In diesem befand sich ein statischer Mischer vom Typ SMXS der Sulzer Chemtech, Ober-Mörlen-Ziegenberg (DE). Der Durchmesser des statischen Mixers betrug 4,8 mm, die Länge der Mischerstange betrug 35 mm. Das Ende des Abgangsstücks des T-Stücks war unmittelbar mit dem Zerstäuberkopf eines Sprühtrockners (Niro Atomizer, Typ Minor Hi-Tec von Niro, Kopenhagen, (DK)) verbunden, der den zugeführten Gemischlösungsstrom zerstäubte (Tröpfchengröße ca. 30 μm). Innerhalb des Zerstäuberkopfes, der im Zentrum des an der Decke des Trockenturmes befestigten Heißluftverteilers angebracht war, floss der Gemischlösungsstrom durch eine 15 cm lange Verbindungsleitung mit einem Innendurchmesser von 6 mm direkt auf eine mit 30000 Umdrehungen pro Minute rotierende Zerstäuberscheibe (so genannte Kanalscheibe). Der resultierende Sprühnebel wurde von einem Heißluftstrom (Gleichstrom, Eingangstemperatur 320°C, Ausgangstemperatur 105°C) getrocknet. Innerhalb von 3 h konnten die insgesamt 6000 ml an Gesamtlösungsstrom sprühgetrocknet werden.

Aus dem Gesamtlösungsstrom von 2000 ml/h, dem Innendurchmesser des T-Abgangsstücks und der Länge der statischen Mischstrecke von 35 mm lässt sich eine Zeitdauer t^1 von ca. 1,2 Sekunden errechnen, innerhalb der die zusammengeführten Teillösungsströme A und B in einen im Wesentlichen homogenen Gemischlösungsstrom überführt werden. Berücksichtigt man zusätzlich noch den Transport des Gemischlösungsstroms vom Ausgang des statischen Mixers durch die 15 cm lange Verbindungsleitung im Zerstäuberkopf mit einem Innendurchmesser von 6 mm zum Ort der Zerstäubung, so ergibt sich vom Zusammenführen der Lösungsströme A und B bis zur Zerstäubung ihres Gemischlösungsstromes eine Zeitdauer t^2 von weniger als neun Sekunden. Bezieht man eine Trocknungsdauer von weniger als einer Sekunde mit ein, beträgt die Zeitdauer t^3 von der Zusammenführung bis zum trockenen Pulver weniger als zehn Sekunden. Entsprechend der Einwaagestöchiometrie von Lösung A und Lösung B sowie den gewählten Teillösungsströmen (3:1) enthielt das resultierende Sprühpulver die Elemente Mo, V, Nb und Te im molaren stöchiometrischen Verhältnis $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Nb}_{0,12}\text{Te}_{0,23}$ (wurde das Abgangsstück des T-Stücks nicht direkt mit dem Zerstäuberkopf des Sprühtrockners verbunden, sondern statt dessen an das Ende des T-Abgangsstücks ein 15 cm langer, transparenter Kunststoffschlauch mit einem Innendurchmesser von 6 mm angeschlossen, durch den der Gemischlösungsstrom in ein darunter befindliches Auffanggefäß transportiert wurde, ergab eine visuelle Kontrolle, dass sowohl der Gemischlösungsstrom auf der Gesamtlänge des Kunststoffschlauches als auch bei seiner Ankunft im Auffanggefäß keinen Niederschlag enthielt und im vollen Umfang klar und

transparent war; ein Filtrationsversuch der aus dem Kunststoffschlauch ausströmenden Gemischlösung bestätigte die Freiheit von Feststoffen).

150 g des resultierenden Sprühpulvers wurden in einem Drehkugelofen gemäß Figur 1 der
5 DE-A- 101 18 814 unter Luft (10 NI/h) mit einer Aufheizrate von 5°C/min von Raumtemperatur (25°C) auf 275°C erhitzt. Daran unmittelbar anschließend wurde unter molekularem Stickstoffstrom (10 NI/h) mit einer Aufheizrate von 2°C/min von 275°C auf 650°C erhitzt und diese Temperatur unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes während 6 h gehalten. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes
10 durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine schwarze cacinierte Multimetalloxidaktivmasse M erhalten.

Durch Variation der Teilströme konnten unterschiedliche Zusammensetzungen der Multimetalloxidmasse erhalten werden.

15 Beispiel 2

Es wurden 9 Katalysatoren für die einstufige Propan-Oxidation in einer Präparationsanlage bestehend im einzelnen aus 5 Vorlagegefäßen, Schlauchpumpen, Mischer und Sprühturm
20 sowie einer zentralen Steuerungseinheit hergestellt.

In beheizbaren Glasbehältern (= Vorlagebehälter) mit einem Volumen von je 5 l, die mit KPG-Rührern ausgestattet sind, wurden Lösungen folgender Komponenten angesetzt:

- 25 (i) 130 g/l Ammoniumheptamolybdat (H.C. Starck, Goslar, 82,55 Gew.-% MoO₃) in entionisiertem Wasser (Lösung A),
- (ii) 28 g/l Ammoniummetavanadat (G.f.E., Nürnberg, 77,5 Gew.-% V₂O₅) in entionisiertem Wasser (Lösung B),
- (iii) 37 g/l Tellursäure (Fluka, 99 % H₆TeO₆) in entionisiertem Wasser (Lösung C) und
- 30 (iv) 200 g/l Ammoniumnioboxalat (H.C. Starck, Goslar, 22,0 Gew.-% Nb) in entionisiertem Wasser (Lösung D).

Jedes Gefäß ist über eine Leitung (Innendurchmesser 6 mm) mit einem Mischstern verbunden, auf dem die einzelnen Lösungen zusammengeführt werden. Von dort geht die
35 Mischung der gelösten Metallsalze auf einen Mischer (Ultraschallgeber von Dr. Hielscher, Typ UIP 50) und wird dann in einen Sprühturm geleitet. Die einzelnen Lösungen wurden durch 5 Schlauchpumpen (1 Pumpe pro Vorratsgefäß) auf den Mischstern und weiter in

das Mischgefäß des Ultraschallgebers befördert. Über eine Überlaufvorrichtung wurde die gemischte Lösung dem Sprühturm zugeführt, der die Lösungen – zusätzlich zur Förderung durch die Pumpen – ansaugt. Der verwendete Sprühturm (Eigenbau BASF, Durchmesser des Sprühturms 35 cm) ist mit einer Zweistoffdüse ausgestattet und wird sowohl zum
5 Zerstäuben der wässrigen Mischung als auch zum Trocknen der versprühten Mischungspartikel mit Stickstoff beschickt (Gaseintrittstemperatur: 290°C; Gasaustrittstemperatur 130°C). Das getrocknete Produkt wird in einem Zyklon abgeschieden und gesammelt. Die Regelung der Fördermengen der Lösungen A bis D über die Schlauchpumpen und der Betrieb des Sprühturms werden von einem zentralen PC
10 gesteuert, in den lediglich die Konzentrationen der Ausgangslösungen und die gewünschte Stöchiometrie einzugeben sind. Ist die Sprühtrocknung für eine gewählte Zusammensetzung abgeschlossen, muss der Sammelbehälter unter dem Zyklon ausgetauscht werden, was manuell oder automatisch geschehen kann.

Das erhaltene Produkt wurde tablettiert (Durchmesser 16 mm, Höhe = 10 mm) und in einem Mörser vorversplittet (Korngrößenfraktion 0,7 – 1,0 mm). 3 ml von diesem Splitt werden in einem Kalzinationsofen eingebaut, in dem 14 Katalysatoren parallel in
15 getrennten Gefäßen kalziniert werden können (gemeinsame Gasversorgung aller Kalzinationsröhrchen). Diese Kalzinationseinheit wird in einen Muffelofen von Nabotherm eingesetzt und mit Gas beaufschlagt. Zunächst wurde die Temperatur des Muffelofens von
20 Raumtemperatur linear mit einer Rampe von 1,5°C/min auf 275°C unter einem Luftstrom von 400 NI/h erhöht und dort für 2 h gehalten. Anschließend wurde von Luft auf Stickstoff umgeschaltet (400 NI/h) und ebenfalls mit einer Rampe von 1,5°C/min linear auf 600°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden die Katalysatoren für 3 h gehalten, bevor der
25 Ofen durch sich selbst Überlassen auf Raumtemperatur abkühlte. Der erhaltene Katalysator wurde anschließend nochmals zerkleinert, und die Kornfraktion von 0,4 – 0,7 mm für die katalytischen Tests abgetrennt.

Auf diesem Wege wurden folgende Katalysatoren innerhalb eines Tages hergestellt. Der
30 Zeitbedarf pro Probe ohne Tablettierung und Kalzination betrug ca. 45 min.

1. $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,2}\text{Nb}_{0,06}\text{O}_x$
2. $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,2}\text{Nb}_{0,20}\text{O}_x$
3. $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,1}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$
- 35 4. $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,3}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$
5. $\text{Mo}_1\text{V}_{0,2}\text{Te}_{0,2}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$
6. $\text{Mo}_1\text{V}_{0,5}\text{Te}_{0,2}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$

- 22 -

7. $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,2}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$
8. $\text{Mo}_{0,7}\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,2}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$
9. $\text{Mo}_{1,3}\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,2}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$
10. $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,2}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$

5

Vergleichsbeispiel 2

Herstellung eines Katalysators der Zusammensetzung $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,2}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$:

- 10 In 1520 ml Wasser mit einer Temperatur von 80°C wurden unter Rühren 52,57 g Ammoniummetavanadat (G.F.E., Nürnberg, 77,5 Gew.-% V_2O_5 , Idealzusammensetzung: NH_4VO_3) gelöst, und anschließend wurde die Temperatur auf 60°C abgesenkt. Dieser Lösung wurden zunächst 52,47 g Tellursäure (Fluka, 99 % H_6TeO_6) sowie 200,0 g Ammoniumheptamolybdathydrat (H.C. Starck, Goslar, 82,55 Gew.-% MoO_3 ,
- 15 Idealzusammensetzung: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) zugesetzt, die Komponenten gelöst und zuletzt die Temperatur der Lösung auf 30°C abgesenkt (Lösung A). Parallel wurde bei 60°C eine Lösung von 62,23 g Ammoniumnioboxalat (H.C. Starck, Goslar, 20,3 Gew.-% Nb) in 250 g Wasser hergestellt und deren Temperatur nach dem Lösungsvorgang auf 30°C abgesenkt (Lösung B). Bei 30°C wurde Lösung B zu Lösung A gegeben (ca. 4 min),
- 20 woraufhin sich nach kurzer Zeit eine orangerote Suspension ohne Niederschlag bildete. Diese Suspension wurde in einem Sprühtrockner zur Trockene gebracht (Gerät von Niro, $T_{\text{ein}} = 290^\circ\text{C}$, $T_{\text{aus}} = 130^\circ\text{C}$).

- Das erhaltene Produkt wurde in gleicher Weise tablettiert (Durchmesser 16 mm Höhe = 10
- 25 mm) und versplittet wie oben beschrieben. 70 g des resultierenden Splitts wurden in einem Drehkugelfofen (Quarzglaskugel mit 1 Liter Innenvolumen) unter Luft (50 NI/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1,5°C/min auf 275°C erhitzt und für 1 h auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Trockenmasse unter Stickstoff (50 NI/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1,5°C/min auf 600°C erhitzt und bei dieser Temperatur
- 30 2 h gehalten. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte ebenfalls unter Stickstoff.

Der Zeitbedarf für die Herstellung der Probe ohne Tablettierung und Kalzination betrug ca. 5 h.

35

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur sequentiellen Herstellung einer Bibliothek von N unterschiedlichen Feststoffen, insbesondere Heterogenkatalysatoren, wobei N innerhalb eines Tages einen ganzzahligen Wert von mindestens 2 hat, durch

10

- a) Herstellen von mindestens zwei unterschiedlichen sprühfähigen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Feststoff vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

15

- b) kontinuierliches Dosieren der mindestens zwei unterschiedlichen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen in einem vorbestimmten Mengenverhältnis in eine Mischvorrichtung, in der eine homogene Vermischung der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen erfolgt,

20

- c) kontinuierliches Trocknen der aus der Mischvorrichtung entnommenen Mischung und Gewinnen der getrockneten Mischung,

25

- d) Verändern der Mengenverhältnisse in Schritt b) und (N-1)-fache Wiederholung der Schritte b), c) und d) bis zur Gewinnung von N unterschiedlichen getrockneten Mischungen,

25

- e) gegebenenfalls Verformen und gegebenenfalls Calcinieren der Mischungen zu den Feststoffen.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung und die Änderung des Mengenverhältnisses in den Schritten b) und d) durch Verändern oder Anpassen der Strömungsgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen beim Dosieren in die Mischvorrichtung erfolgt.

35

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtstrom aus den einzelnen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen beim Dosieren in die Mischvorrichtung und zum Trocknen konstant bleibt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeitspanne zwischen dem Vermischen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und dem Trocknen weniger als 10 Minuten beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen durch Sprühtrocknen oder Sprühgefriertrocknen erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die unterschiedlichen Feststoffe jeweils in Mengen von 0,1 bis 500 g hergestellt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung und Änderung des Mengenverhältnisses in Schritt b) durch eine zentrale computergesteuerte Regelung der Förderleistung von Pumpen erfolgt, die jeweils die unterschiedlichen Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen separat in die Mischvorrichtung fördern.

8. Vorrichtung zur sequentiellen Herstellung einer Bibliothek von N unterschiedlichen Feststoffen, wobei N einen ganzzahligen Wert von mindestens 2 hat, umfassend eine Reihe von mindestens 2 Vorratsgefäßen zur Aufnahme von Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

eine Mischvorrichtung zum Vermischen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

Pumpen und Rohrverbindungen zur jeweils unabhängigen Verbindung der Vorratsgefäße mit der Mischvorrichtung,

eine Vorrichtung zum Trocknen der aus der Mischvorrichtung zugeleiteten Mischung, die über eine Rohrleitung mit der Mischvorrichtung verbunden ist, und

einen zentralen Computer, der die Förderleistung der Pumpen regelt.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung zum Trocknen ein Sprühtrockner oder Sprühgefriertrockner ist.

- 25 -

- 5 10. Verfahren zur parallelen Testung der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 erhaltenen Bibliotheken von Feststoffen auf eine gewünschte katalytische Eigenschaft, umfassend das getrennte Einbringen der einzelnen Feststoffe in Mehrfachreaktoren und nachfolgende Durchführung der für die Testung auf eine gewünschte katalytische Eigenschaft erforderlichen Schritte.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J19/00 B01J19/10 B01J19/18 B01J19/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/035756 A1 (CERNOHOUS JEFFREY JACOB ET AL) 20 February 2003 (2003-02-20) abstract paragraph '0041! - paragraph '0042! paragraph '0047! paragraph '0053! paragraph '0056! paragraph '0066! - paragraph '0093!; figure 1	1-4, 6-8, 10
X	US 5 521 133 A (KOERMER GERALD S ET AL) 28 May 1996 (1996-05-28) abstract column 5, line 48 - column 7, line 67 ----- -/--	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 2004

Date of mailing of the international search report

13/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nazario, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008606

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 22 50 274 A (LAPCZYNA MANFRED DIPL ING) 25 April 1974 (1974-04-25) page 1, paragraph 1 page 4, paragraph 2 - page 6, paragraph 1; figure -----	1-3,6-8
X	EP 0 603 836 A (MITSUBISHI KASEI CORPORATION) 29 June 1994 (1994-06-29) page 3, line 37 - page 4, line 49 examples; table 1 -----	1-10
X	US 2002/142093 A1 (GIBSON JOHN W ET AL) 3 October 2002 (2002-10-03) paragraph '0108! - paragraph '0113!; figure 2 -----	8,9
X	CLAUS P ET AL: "MINIATURIZATION OF SCREENING DEVICES FOR THE COMBINATORIAL DEVELOPMENT OF HETEROGENEOUS CATALYSTS" CATALYSIS TODAY, AMSTERDAM, NL, vol. 67, no. 4, 15 June 2001 (2001-06-15), pages 319-329, XP001064935 the whole document -----	10
A	US 3 935 971 A (FRAGALE CARLO ET AL) 3 February 1976 (1976-02-03) abstract column 1, line 8 - line 15 column 2, line 58 - column 3, line 16; figure 1 -----	
L,P, X	US 2004/147393 A1 (BORGMEIER FRIEDER ET AL) 29 July 2004 (2004-07-29) paragraph '0057! - paragraph '0074! examples -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/008606

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003035756	A1	20-02-2003	EP 1379329 A2 WO 02081079 A2	14-01-2004 17-10-2002
US 5521133	A	28-05-1996	AU 3216395 A WO 9616736 A1	19-06-1996 06-06-1996
DE 2250274	A	25-04-1974	DE 2250274 A1	25-04-1974
EP 0603836	A	29-06-1994	DE 69318684 D1 DE 69318684 T2 EP 0603836 A1 JP 3500680 B2 JP 6285372 A US 5422328 A	25-06-1998 14-01-1999 29-06-1994 23-02-2004 11-10-1994 06-06-1995
US 2002142093	A1	03-10-2002	US 6291013 B1 AU 769951 B2 AU 4978900 A CA 2372802 A1 EP 1217991 A2 WO 0066087 A2	18-09-2001 12-02-2004 17-11-2000 09-11-2000 03-07-2002 09-11-2000
US 3935971	A	03-02-1976	IT 989648 B CH 580444 A5 DE 2425509 A1 GB 1478597 A JP 1159325 C JP 50071357 A JP 57049925 B NL 7407069 A ,B,	10-06-1975 15-10-1976 02-01-1975 06-07-1977 25-07-1983 13-06-1975 25-10-1982 03-12-1974
US 2004147393	A1	29-07-2004	JP 2004231509 A	19-08-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008606

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J19/00 B01J19/10 B01J19/18 B01J19/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/035756 A1 (CERNOHOU JEFFREY JACOB ET AL) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Zusammenfassung Absatz '0041! - Absatz '0042! Absatz '0047! Absatz '0053! Absatz '0056! Absatz '0066! - Absatz '0093!; Abbildung 1 -----	1-4, 6-8, 10
X	US 5 521 133 A (KOERMER GERALD S ET AL) 28. Mai 1996 (1996-05-28) Zusammenfassung Spalte 5, Zeile 48 - Spalte 7, Zeile 67 ----- -/-	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nazario, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008606

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 22 50 274 A (LAPCZYNA MANFRED DIPL ING) 25. April 1974 (1974-04-25) Seite 1, Absatz 1 Seite 4, Absatz 2 - Seite 6, Absatz 1; Abbildung	1-3,6-8
X	EP 0 603 836 A (MITSUBISHI KASEI CORPORATION) 29. Juni 1994 (1994-06-29) Seite 3, Zeile 37 - Seite 4, Zeile 49 Beispiele; Tabelle 1	1-10
X	US 2002/142093 A1 (GIBSON JOHN W ET AL) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) Absatz '0108! - Absatz '0113!; Abbildung 2	8,9
X	CLAUS P ET AL: "MINIATURIZATION OF SCREENING DEVICES FOR THE COMBINATORIAL DEVELOPMENT OF HETEROGENEOUS CATALYSTS" CATALYSIS TODAY, AMSTERDAM, NL, Bd. 67, Nr. 4, 15. Juni 2001 (2001-06-15), Seiten 319-329, XP001064935 das ganze Dokument	10
A	US 3 935 971 A (FRAGALE CARLO ET AL) 3. Februar 1976 (1976-02-03) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 15 Spalte 2, Zeile 58 - Spalte 3, Zeile 16; Abbildung 1	
L.P, X	US 2004/147393 A1 (BORGMEIER FRIEDER ET AL) 29. Juli 2004 (2004-07-29) Absatz '0057! - Absatz '0074! Beispiele	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008606

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003035756 A1	20-02-2003	EP 1379329 A2 WO 02081079 A2	14-01-2004 17-10-2002
US 5521133 A	28-05-1996	AU 3216395 A WO 9616736 A1	19-06-1996 06-06-1996
DE 2250274 A	25-04-1974	DE 2250274 A1	25-04-1974
EP 0603836 A	29-06-1994	DE 69318684 D1 DE 69318684 T2 EP 0603836 A1 JP 3500680 B2 JP 6285372 A US 5422328 A	25-06-1998 14-01-1999 29-06-1994 23-02-2004 11-10-1994 06-06-1995
US 2002142093 A1	03-10-2002	US 6291013 B1 AU 769951 B2 AU 4978900 A CA 2372802 A1 EP 1217991 A2 WO 0066087 A2	18-09-2001 12-02-2004 17-11-2000 09-11-2000 03-07-2002 09-11-2000
US 3935971 A	03-02-1976	IT 989648 B CH 580444 A5 DE 2425509 A1 GB 1478597 A JP 1159325 C JP 50071357 A JP 57049925 B NL 7407069 A ,B,	10-06-1975 15-10-1976 02-01-1975 06-07-1977 25-07-1983 13-06-1975 25-10-1982 03-12-1974
US 2004147393 A1	29-07-2004	JP 2004231509 A	19-08-2004

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.